

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-072925

(43)Date of publication of application : 25.04.1985

(51)Int.Cl.

C08G 73/12

(21)Application number : 58-183520

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 30.09.1983

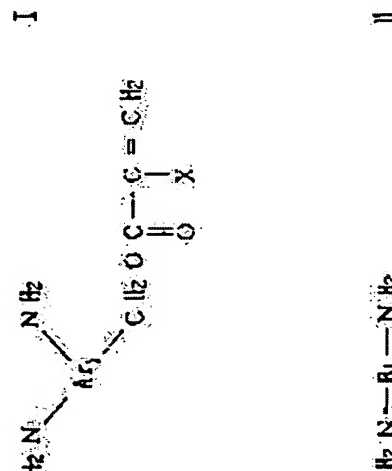
(72)Inventor : NAKANO TSUNETOMO
YASUNO HIROSHI
NISHIO KAZUAKI

(54) ORGANIC SOLVENT-SOLUBLE PHOTSENSITIVE POLYIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: A cocondensate excellent in heat resistance and electrical and mechanical properties and useful for, for example, insulation films for solid state elements in the semiconductor industry, comprising a cocondensate comprising a biphenyltetracarboxylic acid component and two specified aromatic diamine compounds.

CONSTITUTION: A photosensitive polyimide comprising a cocondensate comprising 70W98mol% biphenyltetracarboxylic acid component (e.g., 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid or its dianhydride) and aromatic diamine compound of formula I (wherein Ar1 is an aromatic residue, and X is H or CH₃), e.g., 3,5-diaminobenzyl acrylate and 30W2mol% aromatic diamine compound of formula II (wherein R1 is a ketone group-containing organic residue), e.g., 9,9-bis(4-aminophenyl)-10-anthrone. A relief pattern formed from the photosensitive polyimide is excellent in heat resistance and electrical and mechanical properties and useful for the production of insulation films and passivation films for solid state elements in the semiconductor industry and insulation films for multilayer interconnection structures of hybrid or printed circuits.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-72925

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 73/12識別記号 庁内整理番号
7342-4J

④ 公開 昭和60年(1985)4月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド

⑰ 特 願 昭58-183520

⑱ 出 願 昭58(1983)9月30日

⑲ 発 明 者 中 野 常 朝 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内⑲ 発 明 者 安 野 弘 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内⑲ 発 明 者 西 尾 一 章 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

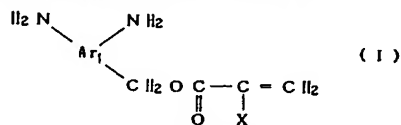
明 細 書

1. 発明の名称

有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

ビフェニルテトラカルボン酸成分と、下記一般式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物 70 ~ 98 モル% 及び下記一般式 (II) で表される芳香族ジアミン化合物 30 ~ 2 モル% との、共重合化合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミド。



(但し、上式中、 Ar_1 は芳香族残基を示し、 X は H 又は CH_3 を示す。)



(但し、上式中、 R_1 はケトン基を有する有機残基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、有機溶媒に対する溶解性が優れた、高分子類中に感光基及び光増感基を含有する高感度の新規な芳香族ポリイミド、詳しくは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料等として好適な、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドに関する。

半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料は、耐熱性及び絶縁性に富むことが要請される。斯る観点から、上記のパッシベーション膜等を、絶縁性と共に耐熱性の高いポリイミドで形成することが種々提案されている (特開昭49-115541号公報、特開昭54-116216号公報、特開昭54-116217号公報、特開昭55-45747号公報、特開昭55-45748号公報及び特開昭56-45915号公報等参照)。

特開昭60-72925(2)

しかし、一般にこれらのうちポリイミドを用いたものは、溶媒不溶性で感光性を有しておらず、上述の提案においては、感光性を含有するポリマーは、何れもポリイミド前駆体であるポリアミク酸のカルボン酸をアミド化、エステル化など変性した形であり、ポリアミク酸を光硬化時にポリイミドとしたり、光硬化後ポストベークしてポリイミドとする必要がある。

また、有機溶媒可溶性のポリイミド（感光性を有しない）に、光硬化性を有する単量体を混合して光硬化させるようにした耐熱性フォトレジスト組成物（特開昭54-109828号公報等参照）もあるが、このような組成物は、光硬化性が劣り、しかも光硬化後のポリイミドの耐熱性も充分ではない。また、耐熱性に優れている芳香族ポリイミドは、一般に溶媒に対する溶解性が劣るので、光硬化後未露光部を有機溶媒に溶解させる工程を含むレリーフパターンの形成には適さない。

また、テトラカルボン酸二無水物と光架橋性不飽和二重結合を含むジアミン化合物、例えばジア

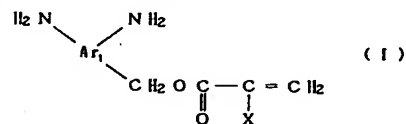
ミノカルコンとを反応させて、感光性及び耐熱性に優れたポリイミドを得ることが提案されている（特開昭57-131227号公報参照）。しかし、このようにして得られるポリイミドは、感光性に優れているが、有機溶媒に対する溶解性が劣るため、溶解に長時間を要し、レリーフパターンを形成する上で実用上の問題がある。

また、上記のような光硬化性のポリマー又は組成物を光照射により硬化させる場合、それらの有機溶媒溶液に光重合開始剤や増感剤を添加混合する必要がある、そのため有機溶媒溶液塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードするなどの弊害が生じる。

本発明者等は、上述の現状に鑑み、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたレリーフパターンを光重合開始剤や増感剤を要することなく容易に形成し得る、感光性芳香族ポリイミドを提供することを目的として種々検討した結果、特定の芳香族テトラカルボン酸またはその二無水物と、2つの特定の芳香族ジアミン化合物との、共重合物が

なる芳香族ポリイミドが、優れた感光性を有し且つ有機溶媒可溶性であり、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、ビフェニルテトラカルボン酸成分と、下記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン化合物70～98モル%及び下記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物30～2モル%との、共重合物からなる、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドを提供するものである。



（但し、上式中、 Ar_1 は芳香族残基を示し、 X は H 又は CH_3 を示す。）



（但し、上式中、 R_1 はケトン基を有する有機残基を示す。）

本発明のポリイミドは、感光性を有し、耐熱性を有する芳香族ポリイミドを使用しているので、画像形成後にイミド化工程が不要であり、従来の非感光性ポリイミドのように画像形成用の別のフォトレジスト（光硬化性物質）を必要とせず、また酸成分がビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物などであり、ジアミン成分が前記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される2種の芳香族ジアミン化合物であって、従来の感光性を有するポリイミドに比して有機溶媒に対する溶解性に優れているためレリーフパターンの形成に何等の支障も及ぼさない。

また、本発明のポリイミドは、ジアミン成分として光増感基を有する前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物を使用し、高分子鎖中に光増感基が導入されているため、光硬化時に光重合開始剤や増感剤を添加する必要がない。従って、本発明のポリイミドによれば、レリーフパターンの形成工程において、光重合開始剤や増感剤のブリードの時に起こる弊害、即ち、感光性ポリイミ

ドの有機溶媒溶液を基板に塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリーディングなどの欠点がなく、そのため、光増感基が完全に効力を発揮し、高感度、高解像度となる。また、低分子の増感剤を使用しないので、ポリマーの熱重量減少も少ない。

更に、本発明のポリイミドは、感光性ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のように画像形成後イミド化工程を必要としないために、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。

以下に本発明の感光性ポリイミドについてその製造法と共に詳述する。

前記共重縮合物からなる本発明の感光性ポリイミドの典型的な構造は、略等モルの酸成分とジアミン成分との共重縮合物からなり、ジアミン成分中、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物との割合は前者 70～98 モル％に對

特開昭60-72925 (3)

し後者 30～2 モル％である。



前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物が全ジアミン成分に対して 2 モル％より少ない場合には、得られるポリイミドは増感性、光硬化開始性などの低下があらわれるので適当ではなく、また、30 モル％より多い場合には、得られるポリイミドは前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン単位の減少により、光感度の低下がおこるので適当ではない。

そして、本発明の感光性ポリイミドは、次の如き方法で製造される。

即ち、本発明の感光性ポリイミドは、特定の芳香族テトラカルボン酸類であるビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物などと、前記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される 2 つの芳香族ジアミン化合物とを共重縮合してポリアミック酸となし、更に該ポリアミック酸を脱水閉環（イミド化）することにより前記共重縮合物を合成して得られる。

本発明の感光性ポリイミドの製造に用いられる上記ビフェニルテトラカルボン酸成分としては、

具体的には 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物及び 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物があげられ、上記テトラカルボン酸のエステル化物、塩などでもよい。

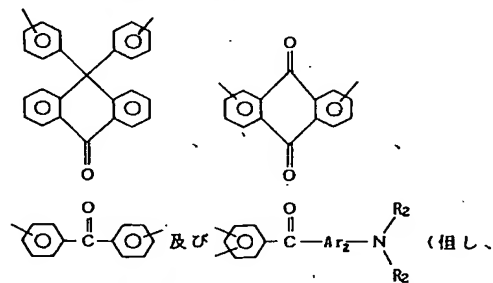
また、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン化合物において、Ar で示される芳香族残基としては、及び などをあげることができる。

従って、前記一般式（Ⅰ）で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあげることができるが、それらに限定されない。

3, 5-ジアミノベンジルアクリレート、3, 5-ジアミノベンジルメタクリレート、2, 4-ジアミノベンジルアクリレート、2, 4-ジアミノベンジルメタクリレートなど。

また、前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物において、R₁ で示されるケトン基を有

する有機残基としては、



式中、Ar₂は芳香族環を示し、R₂はメチル基又はエチル基を示す)などをあげることができる。

従って、前記一般式（Ⅱ）で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあげることができるが、それらに限定されない。

9, 9-ビス(4-アミノフェニル)-10-アンスロン、1, 5-ジアミノアントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジアミノベンゾフェノン、1

—ジメチルアミノ—4—(3, 5—ジアミノベンゾイル)—ナフタレンなど。

本発明の感光性ポリイミドは、ポリイミド 0.5 g/N—メチル—2—ピロリドン 100 ml の濃度の溶液として 30℃において測定した対数粘度が 0.1~1.5 時に 0.2~1.0 の範囲内にあるものが好ましい。

本発明の感光性ポリイミドの製造について更に詳述すると、前記共重縮合物を合成する際の前記ビフェニルテトラカルボン酸成分と前記 2 種からなる芳香族ジアミン化合物成分との使用割合は略等モルであり、又、前記一般式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式 (II) で表される芳香族ジアミン化合物との使用割合は、前者が 70~98 モル%で後者が 30~2 モル%である。そして、それらの合成反応は、比較的低温下に、先ず重合反応を行わせ、次いでイミド化反応を行わせる二段階反応によるのが好ましい。

即ち、先ず、有機溶媒中で 100℃以下、好ましくは 80℃以下の反応温度で 1~48 時間重合

特開昭 60-72925 (4)

反応を行い、次いで、この重合反応によって得られるポリアミック酸溶液を有機溶媒で希釈した後、100℃以下、好ましくは 80℃以下の反応温度で無水酢酸、ピリジン、第 3 級アミンなどのイミド化剤を加えて 0.5~5 時間イミド化反応を行うのが好ましく、その結果前記共重縮合物が合成され本発明のポリイミドが得られる。

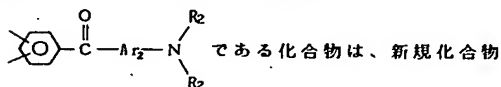
上記重合反応及び上記イミド化反応における有機溶媒としては、例えば N, N—ジメチルスルホキシド、N, N—ジメチルホルムアミド、N, N—ジエチルホルムアミド、N, N—ジメチルアセトアミド、N, N—ジエチルアセトアミド、N—メチル—2—ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどが用いられる。

尚、本発明においては、前記共重縮合物は、前記ビフェニルテトラカルボン酸成分と前記芳香族ジアミン化合物成分とを有機溶媒中で 100℃以上の高温において一段階で重合・イミド化反応を行うことによって合成することができるが、前述の如く、二段階で行うことにより、安定した生

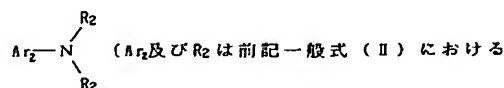
成物を得ることができる。

本発明のポリイミドの合成に用いられる前記一般式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物は、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、例えばジニトロベンジルアルコールと (メタ) アクリル酸クロリドとを反応させ、次いで反応物を還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

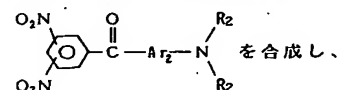
また、本発明のポリイミドの合成に用いられる前記一般式 (II) で表される芳香族ジアミン化合物のうち R₁ で示される有機残基が



であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、先ずジニトロ塩化ベンゾイルとアニリンとを反応させてジニトロベンズアニリドを合成し、次ぎにこれと



場合と同じ) とオキシ塩化リンとを反応させ、得られる反応物に濃塩酸を加えることによって



次いでこれを還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法をあげることができる。

而して、本発明の感光性ポリイミドは、レリーフパターンの形成材料として使用する場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。この有機溶媒としては、N, N—ジメチルホルムアミド、N, N—ジメチルアセトアミド、N—メチル—2—ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホアミドなどをあげることができ、感光性ポリイミド溶液の好ましい濃度は 5~30 % である。

本発明の感光性ポリイミドは高分子鎖中に光増感基を有し、増感効果があるので、上記の感光性ポリイミド溶液には増感剤や光重合開始剤を添加する必要がないが、それらも必要に応じ添加することができ、また、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルやN, N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルなどの増感助剤を添加することにより更に増感効果を高めることができる。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じ、エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物を添加させることができる。

上記エチレン性不飽和基を有する光により重合可能な化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トルメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、ト

特開昭60-72925(5)

リス(ヒドロキシエチルアクリロイル)イソシアヌレートなどをあげることができる。

本発明の感光性ポリイミドによれば、上記の如く感光性ポリイミド溶液を調整することにより次のようにしてレリーフパターンを形成することができる。

即ち、先ず、上記の感光性ポリイミド溶液を基板に塗布し、これを乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布は、例えば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもしなくてもよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。次いで未露光の部分を現像液で洗い流すことによりポリイミドのレリーフパターンを得る。上記の現像液としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチレンホスホアミドなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エ

タノールとの混合系を用いることができる。

上述の如く、本発明の感光性ポリイミドは、高分子鎖中に感光基(光重合可能な基)を有し、且つ酸成分がビフェニルテトラカルボン酸、その二無水物などで、ジアミン成分が前記一般式(I)で表される芳香族ジアミン化合物と前記一般式(II)で表される芳香族ジアミン化合物である共重合体であり、有機溶媒に対する溶解性が優れており、そのため、光化学的手段によってレリーフパターンを容易に形成することができ、且つレリーフパターンを形成する場合、本発明のポリイミドは、優れた感光性を有し、ポリイミドの耐熱性を保持するために、従来の非感光性ポリイミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要とせず、また、高分子鎖中に光増感基が導入されているため、光重合開始剤や増感剤を添加する必要がないので、感光性ポリイミドの有機溶媒溶液を基板に塗布後、有機溶媒を蒸発させた時、光重合開始剤や増感剤がブリードするなどの欠点がなく、そのため、光増感基が完全に効力を発揮し、

高感度、高解像度となり、また、低分子の増感剤を使用しないのでポリマーの熱重量減少も少なくなり、更に、感光性ポリイミド(ポリイミド前駆体)のように画像形成後イミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。しかも、本発明の感光性ポリイミドにより形成したレリーフパターンは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたものであり、半導体工業における固体素子の絶縁体膜やパッシベーション膜として有効であるばかりでなく、ハイブリッド回路やプリント回路の多層配線構造の絶縁膜やソルダーレジストとして用いることができる。

以下に、本発明の感光性ポリイミドの合成に用いられる芳香族ジアミン化合物の合成例、本発明の感光性ポリイミドの製造を示す実施例及び本発明の感光性ポリイミドの効果を示す種々の物性試験及びその結果を、比較例と共に挙げる。

特開昭60-72925 (6)

合成例 1

3, 5-ジニトロベンジルアクリレートの合成

第一工程

3, 5-ジニトロベンジルアルコールのアクリロイル化

3, 5-ジニトロベンジルアルコール 40 g を THF 400 ml に溶解した溶液に、トリエチルアミン 40.4 g を加え、更にこの溶液に攪拌しながら 3~4℃ でアクリル酸クロリド 20 g の THF 200 ml 溶液を 40 分間で滴下して加えた。滴下終了後、更に 1 時間攪拌した。その後、この溶液をブプナーロートを用いて濾過し、濾液をエバポレータで減圧下 THF を除き、濃縮液を 2.5 l の水中に注ぎ込み生成物を析出させ、これを濾集し、乾燥し、粗ジニトロ化物 46 g を得た。

得られた粗ジニトロ化物をカラムクロマトグラフィー（カラム 65 mm φ、ワコーゲル C-200 300 g、展開溶媒ベンゼン/酢酸エチル = 1 vol / 1 vol）により精製し、薄黄白色結晶の 3, 5-ジニトロベンジルアクリレート 42.8 g（収率

84%）を得た。

第二工程

3, 5-ジニトロベンジルアクリレートの還元

第一工程で得られた 3, 5-ジニトロベンジルアクリレート 20 g を酢酸 140 g に溶解した溶液を、鉄粉 140 g を酢酸 70 g / 水 70 g に懸濁させた溶液に攪拌しながら 20~25℃ で少量ずつ加え反応させた。

反応後、濾過し、過剰の鉄粉を除去した後、濾液をアンモニア水で中和し、酢酸エチル 2.3 l で抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで一夜乾燥した後、酢酸エチル層を 20~40 ml に濃縮した。得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィー（カラム 50 mm φ、シリカゲル ワコーゲル C-200 150 g、展開溶媒ベンゼン/酢酸エチル = 3 vol / 2 vol）により精製し、白色結晶の目的物 10.5 g（収率 68.9%）を得た。

元素分析値 (C₁₀H₁₂N₂O₂として)

	C	H	N
実測値 (%)	62.24	6.46	14.58
計算値 (%)	65.49	6.29	14.57

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

合成例 2

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノンの合成

第一工程

3, 5-ジニトロベンズアニリドの合成

アニリン 71 g に 3, 5-ジニトロ塩化ベンゾイル 22.3 g を攪拌しながら粉末のまま加えた。50℃ まで発熱があり、黄褐色のペースト状となった。更に 10 分間攪拌後、反応液を 1 l の水中に注ぎ込み、濃塩酸（35%）で酸性にすると白色沈澱を生じた。これを濾過乾燥し、3, 5-ジニトロベンズアニリド 23.58 g（84.6%）を得た。

第二工程

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノンの合成

3, 5-ジニトロベンズアニリド 23 g に N, N-ジメチルアニリン 66.3 g とオキシ塩化リン 33.8 g を加え 120~130℃ で 4 時間反応させた。黒緑色の高粘度液体の反応物が得られた。この反応物を濃塩酸 200 ml の 1.5 l 水溶液に攪拌しながら加えると発熱があり、初めクール状であったが、攪拌するとしだいに緑色粉末となった。これを 40~50℃ で 1 時間攪拌し、一夜放置した後濾過した。濾集物を 5% の塩酸水溶液 200 ml 中に入れ 50~60℃ で 1 時間で洗い濾過し、濾集物を更に濃塩酸 150 ml に加え 40~50℃ で溶解し、不溶分を濾別し、濾液を冷却後水酸化ナトリウム 80 g の 1.5 l 水溶液を氷冷した溶液中に注ぎ込むと、黄緑色の沈澱物 11.4 g（45.8%）を得た。

この沈澱物の精製はカラムクロマトグラフィーにより行った。即ち、50 mm φ × 500 ml のクロ

マト管にワコーゲル (C-200) 200 g を充填し、ベンゼンを展開溶媒として分離し、黄褐色の針状結晶の 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノン 9.5 g を得た。

第三工程

4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノンの還元

第二工程で得られた 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジニトロベンゾフェノン 9.5 g を塩化第 1 スズ 4.3 g、濃塩酸 120 ml 及び酢酸 36 ml からなる溶液中に攪拌しながら室温で粉末のまま 30~40 分間で加え反応させた。

更に、90℃で 3 時間反応を続けた後、室温に戻し、反応液を 23% のアンモニア水 200 ml の 1.5 ℓ 水溶液を氷冷した溶液中に注ぎ込むと白色懸濁液となった。この白色懸濁液を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、酢酸エチルをエバポレータで除去し、微黄色の鱗片状結晶の目的物 7.3 g (還元収率 94.4%) を得た。

た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末 (本発明のポリイミド) を得た。

実施例 2

NMP 9.8 ml に 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 1.414 g と 3, 5-ジアミノベンジルアクリレート 0.738 g と 9, 9-ビス (4-アミノフェニル)-10-アンスロン 0.362 g を加え、30℃で 24 時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。

次に、このポリアミク酸に NMP 36.8 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 9.80 g、ピリジン 3.74 g、ベンゼン 7.1 ml 及び NMP 6.1 ml を加え、50℃で 2 時間反応させポリイミド化物を得た。

このポリイミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末 (本発明のポリイミド) を得た。

特開昭 60-72925 (7)

融点 164~165℃

元素分析値 (C₁₅H₁₁N₃O として)

	C	H	N
実測値 (%)	70.90	6.72	16.58
計算値 (%)	70.56	6.71	16.46

又、上記目的物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

実施例 1

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 9.3 ml に 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 1.406 g と 3, 5-ジアミノベンジルアクリレート 0.734 g と 4-N, N-ジメチルアミノ-3', 5'-ジアミノベンゾフェノン 0.244 g を加え、30℃で 24 時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。

次に、このポリアミク酸に NMP 34.9 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 9.75 g、ピリジン 3.73 g、ベンゼン 6.8 ml 及び NMP 5.8 ml を加え、50℃で 2 時間反応させポリイミド化物を得

物性試験

上記実施例 1 及び 2 で得たポリイミドについて下記 (1)~(6) の物性試験を行い下表に示す結果を得た。

(1) ポリイミドの粘度

ポリイミド 0.5 g / NMP 100 ml の濃度のポリイミド溶液を 30℃で対数粘度を測定した。

(2) ポリイミドの成膜性

厚さ約 10 μ のポリイミドフィルムをガラス板上に作成し、これを水に浸して剥離し、180°に折り曲げ、クラックのない場合を○、クラックありを△、製膜時にクラックの生じるものを×とした。

(3) ポリイミドの NMP に対する溶解性

常温において NMP に対するポリイミドの溶解度 (wt%) を測定した。

(4) ポリイミドフィルムの溶解性

ポリイミドの NMP 10% 溶液から作成した厚さ約 10 μ のポリイミドフィルムを室温で NMP 中に浸漬し攪拌し、該フィルムが溶解するまでの

時間で溶解性を測定した。

(5) 熱分解開始温度

理学電気師製差動熱天秤 T G - D S C により、重量減の開始温度を測定した。

(6) 光硬化特性

ポリイミドの NMP 10% 溶液に 2 phr の N, N-ジメチルアミノアントラニル酸メチルを添加して調製した感光性ポリイミド溶液をガラス板上に回転塗布機 (2000~5000rpm) を用いて塗布し、圧力 1~2 mmHg の減圧下、50℃ で 5 時間乾燥して数 μ の厚さ (下表参照) の薄膜を作成し、この薄膜について下記の光感度及び解像力の試験に供した。

① 光感度

上記薄膜を、超高压水銀灯 (ジェットライト 2 kW) を用いて、照度 7.2 mW/cm² (350 mμ) で照射して光硬化させ、光硬化する迄の光照射量 (J/cm²) を測定した。

② 解像力

上記薄膜についてテストチャートとして凸版印刷

特開昭 60- 72925 (8)

師製ネガ型テストチャート (トッパンテストチャート N、最小線巾 0.98±0.25 μ) を用いてレリーフパターンを形成し、パターンの良否を判定した。

感光性ポリイミド	対数粘度 (30℃)	成膜性	NMP に対する 溶解性 (wt%)	フィルムの溶解性 (分)	熱分解開始温度 (℃)	光硬化特性		
						光感度		解像力
						薄膜厚さ (μ)	照射量 (J/cm ²)	
実施例 1	0.43	○	>20	2.5	303	4.7	0.11	良
実施例 2	0.58	○	>20	3.0	328	6.2	0.17	良

比較例 1

NMP 12.0 ml にピロメリット酸二無水物 1.46 g と 3, 5-ジアミノ安息香酸エチルメタクリル酸エステル 0.92 g と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.70 g を加え、30℃ で 24 時間攪拌して反応させポリアミク酸を得た。このポリアミク酸の対数粘度は 0.43 であった。

次に、このポリアミク酸溶液に NMP 45.0 ml を加え希釈したのち、無水酢酸 14.28 g、ピリジン 5.46 g、ベンゼン 8.8 ml 及び NMP 7.5 ml を加え、50℃ で反応させたところ、20 分後に黄色のポリイミド粉末が析出した。そのままさらに 120 分間反応させた。

析出した黄色のポリイミド粉末を遊別後、このポリイミド粉末 10 mg を NMP 10 ml に溶解しようとしたところ溶解しなかった。

従って、このポリイミドでの光感度、解像力は測定不能であった。

特許出願人

宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司

代理人 弁 理 士

羽 島 修